

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 677 894**

51 Int. Cl.:

C01F 7/30 (2006.01)

B82Y 30/00 (2011.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **13.07.2006 PCT/EP2006/006853**

87 Fecha y número de publicación internacional: **25.01.2007 WO07009658**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **13.07.2006 E 06776216 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **25.04.2018 EP 1907323**

54 Título: **Procedimiento para la producción de nanopartículas de óxido de aluminio y óxidos de elementos del grupo principal I y II del sistema periódico**

30 Prioridad:

16.07.2005 DE 102005033393

18.08.2005 DE 102005039435

18.08.2005 DE 102005039436

17.03.2006 DE 102006012319

29.04.2006 DE 102006020515

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

07.08.2018

73 Titular/es:

ARCHROMA IP GMBH (100.0%)

Neuhofstrasse 11

4153 Reinach, CH

72 Inventor/es:

RÖSCH, NORBERT;

KRENDLINGER, ERNST;

HEINZE, ANJA;

ZEISBERGER, KARL;

KLUG, PETER y

SIMSCH, WALTRAUD

74 Agente/Representante:

ARIAS SANZ, Juan

ES 2 677 894 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Procedimiento para la producción de nanopartículas de óxido de aluminio y óxidos de elementos del grupo principal I y II del sistema periódico

5 La presente invención se refiere a nanopartículas así como a su producción, consistiendo las nanopartículas en Al_2O_3 con porcentajes de óxidos de los elementos del grupo principal I y II del sistema periódico.

Los polvos de óxido de aluminio finos se utilizan en particular para aplicaciones cerámicas, para el refuerzo de matriz de capas orgánicas o metálicas, como cargas, polvo para pulir, para la producción de materiales abrasivos, como aditivos en barnices y productos laminados así como para aplicaciones especiales adicionales.

10 La producción de los polvos de óxido de aluminio ultrafinos tiene lugar o bien mediante síntesis química, procedimientos de trituración mecánicos o bien por la vía termofísica.

Las desventajas de los procedimientos según el estado de la técnica conocido consisten en que los rendimientos por unidad de tiempo son reducidos debido a los largos tiempos de calcinación o el producto en el caso de la molienda contiene impurezas y son todavía demasiado gruesos.

15 Por tanto, el objetivo de la presente invención es producir óxidos mixtos nanocristalinos, que consisten en óxido de aluminio y óxidos metálicos de elementos del grupo principal I y II del sistema periódico con un procedimiento, que proporciona rendimientos elevados en poco tiempo con un aporte de energía mínimo. El producto generado a este respecto debe poder redispersarse con medios sencillos y con ello poder proporcionar nanosuspensiones estables.

20 A diferencia de las declaraciones conocidas hasta la fecha de diferentes autores (informe de la DKG 74 (1997) n.º 11/12; documento DE 199 22 492), este objetivo puede alcanzarse partiendo de clorhidrato de aluminio (hidroxicloruro de aluminio).

25 Sorprendentemente se ha encontrado ahora que los óxidos mixtos de Al_2O_3 , con un contenido en óxidos de elementos del primer y segundo grupo principal del sistema periódico, se caracterizan porque las nanopartículas se forman en una forma especialmente fina. Además se ha mostrado que los polvos producidos contienen aglomerados muy blandos, que pueden destruirse sin problemas al incorporar los óxidos mixtos a disolventes adecuados con un aporte de energía moderado.

30 El objeto de la invención es un procedimiento para la producción de nanopartículas que consisten en el 50 - 99,99% en peso de óxido de aluminio y el 0,01 - 50% en peso de óxidos de elementos del grupo principal I o II del sistema periódico. El óxido de aluminio en estos óxidos mixtos está presente preferiblemente en una parte predominante en la modificación α romboédrica (corindón). Correspondientemente, el porcentaje de estos óxidos mixtos del grupo principal I o II solo puede estar dimensionado de tal manera que en las nanopartículas reivindicadas se conserve la red de corindón. Los óxidos mixtos según la presente invención tienen preferiblemente un tamaño de cristalito de menos de $1\ \mu\text{m}$, preferiblemente menos de $0,2\ \mu\text{m}$ y de manera especialmente preferible entre $0,001$ y $0,09\ \mu\text{m}$. Las partículas según la invención de este orden de magnitud se denominarán a continuación nanopartículas.

35 Los óxidos mixtos pueden producirse según diferentes procedimientos descritos a continuación. Estas descripciones de procedimientos se refieren a la producción solo de partículas de óxido de aluminio puras, pero se sobreentiende que en todas estas variantes de procedimiento, además de los compuestos de partida que contienen Al, también tienen que estar presentes aquellos compuestos de los elementos del grupo principal I o II del sistema periódico, para formar los óxidos mixtos según la invención. Para ello se consideran sobre todo preferiblemente los cloruros, pero también los óxidos, cloruros de óxido, carbonatos, sulfatos u otras sales adecuadas. La cantidad de tales formadores de óxido está dimensionada de tal manera que las nanopartículas acabadas contienen las cantidades mencionadas anteriormente de óxido MeO. Como óxido MeO se consideran en el marco de la presente invención preferiblemente MgO y CaO.

45 Muy en general, en la producción de las nanopartículas se parte de aglomerados más grandes de estos óxidos mixtos, que a continuación se desaglomeran hasta el tamaño de partícula deseado. Estos aglomerados pueden producirse mediante procedimientos descritos a continuación.

50 Tales aglomerados pueden producirse, por ejemplo, mediante diferentes síntesis químicas. A este respecto se trata en la mayoría de los casos de reacciones de precipitación (precipitación de hidróxido, hidrólisis de compuestos organometálicos) con calcinación posterior. A este respecto, a menudo se añaden gérmenes de cristalización, para reducir la temperatura de transformación al óxido de aluminio α . Los soles así obtenidos se secan y se pasan a este respecto a un gel. La calcinación adicional tiene lugar entonces a temperaturas de entre 250°C y 650°C . Para la transformación al Al_2O_3 α tiene que calcinarse entonces a temperaturas en torno a 1000°C . Los procedimientos se describen detalladamente en el documento DE 199 22 492.

55 Una vía adicional es el procedimiento de aerosol. A este respecto, las moléculas deseadas se obtienen a partir de reacciones químicas de un gas precursor o mediante el enfriamiento rápido de un gas sobresaturado. La formación de las partículas tiene lugar o bien mediante colisión o bien la evaporación y condensación de agrupamientos de

moléculas que se encuentra constantemente en equilibrio. Las nuevas partículas formadas crecen mediante la colisión adicional con moléculas de producto (condensación) y/o partículas (coagulación). Si la velocidad de coagulación es mayor que la de la nueva formación o del crecimiento, se generan aglomerados de partículas primarias esféricas. Los reactores de llama representan una variante de producción que se basa en este principio.

5 Las nanopartículas se forman en este caso mediante la descomposición de moléculas precursoras en la llama a 1500°C - 2500°C. Como ejemplos se mencionan las oxidaciones de $TiCl_4$, $SiCl_4$ y $Si_2O(CH_3)_6$ en llamas de metano/ O_2 , que conducen a partículas de TiO_2 y de SiO_2 . En el caso de la utilización de $AlCl_3$, hasta la fecha solo pudo generarse la arcilla correspondiente. Los reactores de llama se utilizan hoy en día a gran escala para la síntesis de partículas submicrométricas tales como hollín, pigmento- TiO_2 , ácido silícico y arcilla.

10 También pueden formarse partículas pequeñas con ayuda de fuerza centrífuga, aire comprimido, sonido, ultrasonidos y métodos adicionales también a partir de gotas. Las gotas se transforman entonces mediante pirólisis directa o mediante reacciones *in situ* con otros gases en polvo. Como procedimientos conocidos pueden mencionarse el secado por pulverización y liofilización. En la pirólisis por pulverización se transportan gotas de precursor a través de un campo de alta temperatura (llama, horno), lo que conduce a una rápida evaporación del
15 componente fácilmente volátil o inicia la reacción de descomposición para dar el producto deseado. Las partículas deseadas se acumulan en filtros. Como ejemplo puede mencionarse en este caso la producción de $BaTiO_3$ a partir de una disolución acuosa de acetato de bario y lactato de titanio.

Mediante molienda puede intentarse igualmente triturar corindón y generar a este respecto cristalitas en el intervalo nanométrico. Los mejores resultados de molienda pueden conseguirse con molinos de bolas con agitador en una
20 molienda en húmedo. A este respecto, tienen que usarse perlas de molienda de un material que tenga una dureza mayor que el corindón.

Una vía adicional para la producción de corindón a temperatura reducida la representa la transformación de clorhidrato de aluminio. Este se mezcla para ello igualmente con gérmenes de inoculación, preferiblemente de corindón fino o hematites. Para evitar el crecimiento de cristales, las muestras tienen que calcinarse a temperaturas
25 en torno a de 700°C a como máximo 900°C. A este respecto, la duración de la calcinación asciende al menos a cuatro horas. Por tanto, la desventaja de este método es la gran inversión de tiempo y las cantidades residuales de cloro en el óxido de aluminio. El método se describió detalladamente en informe de la DKG 74 (1997) n.º 11/12, págs. 719 - 722.

Las nanopartículas tienen que liberarse a partir de estos aglomerados. Esto tiene lugar preferiblemente mediante
30 molienda o mediante tratamiento con ultrasonidos. Según la invención, esta desaglomeración tiene lugar en presencia de un disolvente y de un agente de recubrimiento, preferiblemente de un silano, que durante el proceso de molienda satura las superficies activas y reactivas que se generan mediante una reacción química o una deposición física y por consiguiente impide una nueva aglomeración. El óxido mixto nanométrico se conserva como partícula pequeña. También es posible añadir el agente de recubrimiento tras tener lugar la desaglomeración.

35 Preferiblemente, en la producción según la invención de los óxidos mixtos se parte de aglomerados, que se producen de manera correspondiente a las indicaciones en el informe de la DKG 74 (1997) n.º 11/12, págs. 719 - 722, tal como se describió anteriormente. A este respecto, el punto de partida es el clorhidrato de aluminio, al que le corresponde la fórmula $Al_2(OH)_xCl_y$, siendo x un número de desde 2,5 hasta 5,5 y siendo y un número de desde 3,5 hasta 0,5 y ascendiendo la suma de x e y siempre a 6. Este clorhidrato de aluminio se mezcla como disolución acuosa con gérmenes de cristalización, a continuación se seca y entonces se somete a un tratamiento térmico
40 (calcinación).

A este respecto, preferiblemente se parte de disoluciones acuosas al 50%, tal como están disponibles comercialmente. Una disolución de este tipo se mezcla con gérmenes de cristalización, que promueven la formación de la modificación α del Al_2O_3 . En particular, tales gérmenes provocan una disminución de la temperatura para la
45 formación de la modificación α durante el tratamiento térmico posterior. Como gérmenes se consideran preferiblemente corindón finamente disperso, diásporo o hematites. De manera especialmente preferible se toman gérmenes de $\alpha-Al_2O_3$ finamente dispersos con un tamaño medio de partícula de menos de 0,1 μm . En general es suficiente del 2 al 3% en peso de gérmenes con respecto al óxido de aluminio que se genera.

Esta disolución de partida contiene adicionalmente formadores de óxido, para generar los óxidos MeO en el óxido mixto. Para ello se consideran sobre todo los cloruros de los elementos del grupo principal I y II del sistema
50 periódico, en particular los cloruros de los elementos Ca y Mg, pero además también otras sales solubles o dispersables tales como óxidos, oxiclорuros, carbonatos o sulfatos. La cantidad de formadores de óxido está dimensionada de tal manera que las nanopartículas acabadas contienen del 0,01 al 50% en peso del óxido Me. Los óxidos del grupo principal I y II pueden estar presentes como fase independiente junto al óxido de aluminio o formar
55 con este verdaderos óxidos mixtos como por ejemplo espinelas, etc. El término "óxidos mixtos" en el marco de esta invención debe entenderse como que incluye ambos tipos.

Esta suspensión de clorhidrato de aluminio, gérmenes y formadores de óxido se evapora entonces hasta la sequedad y se somete a un tratamiento térmico (calcinación). Esta calcinación tiene lugar en dispositivo adecuados para ello, por ejemplo en hornos continuos, discontinuos, tubulares, tubulares rotatorios o de microondas o en un

reactor de lecho fluidizado. Según una variante del procedimiento según la invención puede procederse también de tal manera que la suspensión acuosa de clorhidrato de aluminio, formadores de óxido y gérmenes se inyecte sin separación previa del agua directamente en el aparato de calcinación.

5 La temperatura para la calcinación no debe superar los 1400°C. El límite de temperatura inferior depende del rendimiento deseado de óxido mixto nanocristalino, del contenido en cloro residual deseado y del contenido en gérmenes. La formación de las nanopartículas se inicia ya a aproximadamente 500°C, pero para mantener el contenido en cloro reducido y el rendimiento de nanopartículas alto, se trabajará sin embargo preferiblemente a de 700 a 1100°C, en particular a de 1000 a 1100°C.

10 Se ha descubierto sorprendentemente que para la calcinación son suficientes en general menos de 0,5 a 30 minutos, preferiblemente de 0,5 a 10, en particular de 2 a 5 minutos. Ya tras este breve tiempo puede conseguirse en las condiciones indicadas anteriormente para las temperaturas preferidas un rendimiento suficiente de nanopartículas. Sin embargo, también puede calcinarse de manera correspondiente a las indicaciones en el informe de la DKG 74 (1997) n.º 11/12, pág. 722 durante 4 horas a 700°C o durante 8 horas a 500°C.

15 Durante la calcinación se producen aglomerados en forma de nanopartículas casi esféricas. Estas partículas consisten en Al₂O₃ y MeO. El contenido en MeO actúa como inhibidor para el crecimiento de cristales y mantiene el tamaño de cristalito pequeño. De este modo se diferencian la nanopartículas que se producen, como se obtienen mediante la calcinación descrita anteriormente, claramente de las partículas, que se consiguen en los procedimientos descritos en los documentos DE 199 22 492; WO 2004/089827 y WO 02/08124.

20 Para obtener nanopartículas, los aglomerados se trituran preferiblemente mediante molienda en húmedo en un disolvente, por ejemplo en un molino de atrición, molino de perlas o molino con agitador. A este respecto se obtienen nanopartículas, que presentan un tamaño de cristalito de menos de 1 µm, preferiblemente menos de 0,2 µm, de manera especialmente preferible de entre 0,001 y 0,9 µm. También en este caso, el procedimiento descrito muestra ventajas claras, dado que los óxidos mixtos producidos según la invención forman aglomerados claramente más blandos, lo que tiene un efecto positivo sobre el tiempo necesario para la desaglomeración y el desgaste en el molino. Se obtiene así, por ejemplo, tras una molienda de seis horas una suspensión de nanopartículas con un valor d90 de aproximadamente 50 nm. Otra posibilidad de la desaglomeración es el uso de ultrasonidos.

25 Como disolvente para la desaglomeración se consideran tanto agua como alcoholes y otros disolventes polares, que pueden dar cabida de manera estable a las nanopartículas liberadas. Si la desaglomeración tiene lugar en agua, debería añadirse un ácido inorgánico u orgánico, por ejemplo HCl, HNO₃, ácido fórmico o ácido acético, para estabilizar las nanopartículas que se generan en la suspensión acuosa. La cantidad de ácido puede ascender a del 0,1 al 5% en peso, con respecto al óxido mixto. Una posibilidad adicional consiste en estabilizar estéricamente las nanopartículas mediante la adición de acrilatos, polietilenglicoles, cantidades reducidas de silano u otras sustancias tensioactivas. En este tipo de estabilización se apantallan las nanopartículas y con ello se contrarresta la fuerte fuerza de atracción entre las partículas. A partir de esta suspensión puede separarse entonces mediante centrifugación preferiblemente la fracción de grano con un diámetro de partícula de menos de 20 nm. Las fracciones finas así obtenidas pueden convertirse entonces mediante secado, como por ejemplo mediante liofilización, en nanopulvos fácilmente redispersables.

La desaglomeración mediante molienda o suministro de energía ultrasónica tiene lugar preferiblemente a temperaturas de desde 20 hasta 100°C, de manera especialmente preferible a de 20 a 90°C.

40 Ejemplos:

Ejemplo 1:

45 Se mezcló una disolución acuosa al 50% de clorhidrato de aluminio con cloruro de magnesio, que tras la calcinación presentan la razón de óxido de aluminio con respecto a óxido de magnesio del 99,5:0,5%. Además, a la disolución se le añadieron gérmenes de cristalización al 2% de una suspensión de corindón fino. Tras homogeneizar la disolución mediante agitación, el secado tuvo lugar en un evaporador rotatorio. La mezcla de clorhidrato de aluminio-cloruro de magnesio sólida se trituró en un mortero, generándose un polvo grueso.

El polvo se calcinó en un horno tubular rotatorio a 1050°C. El tiempo de contacto en la zona caliente ascendía como máximo a 5 min. Se obtuvo un polvo blanco, cuya granulometría correspondía al material objetivo.

50 Un análisis estructural por rayos X muestra que predominantemente está presente α -óxido de aluminio. Las imágenes de la captura de REM realizada (microscopio electrónico de barrido) mostraron cristalito en el intervalo de 10 - 80 nm (estimación a partir de la captura de REM), que están presentes como aglomerados. El contenido en cloro residual ascendía a solo pocas ppm.

55 En una etapa adicional se suspendieron 40 g de este polvo de corindón dopado con óxido de magnesio en 160 g de agua. La suspensión se desaglomeró en un molino de bolas con agitador vertical de la empresa Netzsch (tipo PE 075). Las perlas de molienda utilizadas consistían en óxido de circonio (estabilizado con itrio) y presentaban un tamaño de 0,3 mm. El valor de pH de la suspensión se controló cada 30 min y se mantuvo mediante la adición de

ácido nítrico diluido a pH 4 - 4,5. Tras 6 horas se separó la suspensión de las perlas de molienda y con ayuda de una centrífuga de discos analítica de la empresa Brookhaven se caracterizó en cuanto a la granulometría. A este respecto se encontró un d90 de 54 nm, un d50 de 42 nm y un d10 de 22 nm. La nanosuspensión de los óxidos mixtos es con ello claramente más fina que suspensiones comparables de α -óxido de aluminio puro.

5 Ejemplo 2:

Se mezcló una disolución acuosa al 50% de clorhidrato de aluminio con cloruro de calcio, que tras la calcinación presentaba la razón de óxido de aluminio con respecto a óxido de calcio del 99,5:0,5%. Además se añaden a la disolución gérmenes de cristalización al 2% de una suspensión de corindón fino. Tras homogeneizar la disolución mediante agitación, tiene lugar el secado en un evaporador rotatorio. La mezcla de clorhidrato de aluminio-cloruro de calcio sólida se trituró en un mortero, generándose un polvo grueso.

El polvo se calcinó en un horno tubular rotatorio a 1050°C. El tiempo de contacto en la zona caliente ascendía como máximo a 5 min. Se obtuvo un polvo blanco, cuya granulometría correspondía al material objetivo.

Un análisis estructural por rayos X muestra que predominantemente está presente α -óxido de aluminio.

15 Las imágenes de la captura de REM realizada (microscopio electrónico de barrido) mostraron cristalitas en el intervalo de 10 - 80 nm (estimación a partir de la captura de REM), que están presentes como aglomerados. El contenido en cloro residual ascendía solo a pocas ppm.

20 En una etapa adicional se suspendieron 40 g de este polvo de corindón dopado con óxido de calcio en 160 g de agua. La suspensión se desaglomeró en un molino de bolas con agitador vertical de la empresa Netzsch (tipo PE 075). Las perlas de molienda utilizadas consistían en óxido de circonio (estabilizado con itrio) y presentaban un tamaño de 0,3 mm. El valor de pH de la suspensión se controló cada 30 min y se mantuvo mediante la adición de ácido nítrico diluido a pH 4 - 4,5. Tras 6 horas se separó la suspensión de las perlas de molienda y se caracterizó con ayuda de una centrífuga de discos analítica de la empresa Brookhaven en cuanto a la granulometría. A este respecto se encontró un d90 de 77 nm, un d50 de 55nm y un d10 de 25 nm. La nanosuspensión de los óxidos mixtos es con ello claramente más fina que suspensiones comparables de α -óxido de aluminio puro.

25

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la producción de nanopartículas que consisten en el 50 - 99,99% de óxido de aluminio principalmente en la modificación α romboédrica y el 0,01 - 50% en peso de óxido metálico del grupo principal I o II del sistema periódico, caracterizado porque se mezcla clorhidrato de aluminio con gérmenes y formadores de óxido de elementos del grupo principal I y II del sistema periódico, se trata térmicamente en el plazo de desde 0,5 hasta 30 minutos y se trituran los aglomerados que se obtienen.
2. Procedimiento para la producción de nanopartículas según la reivindicación 1, caracterizado porque las nanopartículas presentan tamaños de cristalitas de menos de 1 μm , preferiblemente menos de 0,2 μm , de manera especialmente preferible entre 0,001 y 0,09 μm .
3. Procedimiento según la reivindicación 1 ó 2, caracterizado porque como clorhidrato de aluminio se utiliza un compuesto con la fórmula química $\text{Al}_2(\text{OH})_x\text{Cl}_y$, siendo x un número entre 2,5 y 5,5 y siendo y un número entre 3,5 y 0,5, ascendiendo la suma x+y siempre a 6.
4. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque como gérmenes de cristalización se usa $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ finamente disperso, hematites o diásporo.
5. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque los gérmenes de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ finamente disperso utilizados presentan un tamaño medio de partícula de menos de 0,1 μm .
6. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque en primer lugar se seca la suspensión de clorhidrato de aluminio más gérmenes de cristalización más formadores de óxido y a continuación se calcina el producto secado.
7. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque se realiza la calcinación en un horno continuo, discontinuo, tubular, tubular rotatorio o de microondas o en un reactor de lecho fluidizado.
8. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado porque se realiza la calcinación a temperaturas por debajo de los 1100°C.
9. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado porque se realiza la calcinación a de 700 a 1100°C.
10. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 6, 8 caracterizado porque se inyecta la suspensión acuosa de clorhidrato de aluminio y gérmenes sin eliminación previa del agua directamente en el aparato de calcinación.
11. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 10, caracterizado porque se realiza el tratamiento térmico en el plazo de desde 0,5 hasta 10, en particular de 2 a 5 minutos.
12. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 11, caracterizado porque se trituran los aglomerados formados en la reacción de tratamiento térmico en una etapa posterior mediante una molienda en húmedo o en seco.
13. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 12, caracterizado porque se destruyen los aglomerados mediante ultrasonidos.
14. Procedimiento según las reivindicaciones 1, 2, 12, 13, caracterizado porque se desaglomeran los aglomerados a de 20 a 90°C.
15. Procedimiento según las reivindicaciones 1, 2, 12, 13, 14, caracterizado porque las suspensiones obtenidas con la desaglomeración se convierten mediante secado por pulverización, liofilización u otros procedimientos de secado en un polvo con aglomerados blandos.
16. Procedimiento según las reivindicaciones 1, 2, 13, 14, 15, caracterizado porque se centrifugan las suspensiones obtenidas con la desaglomeración y se separan los sobrenadantes de claros a ligeramente opalescentes con nanopartículas < 20 nm.
17. Procedimiento según la reivindicación 16, caracterizado porque las suspensiones obtenidas tras la centrifugación con nanopartículas < 20 nm se secan mediante secado por pulverización, liofilización u otros procedimientos de secado y se forma así un polvo fácilmente redispersable.